

日 本 国 特 許 庁 11.01.2005
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2004年 1月13日
Date of Application:

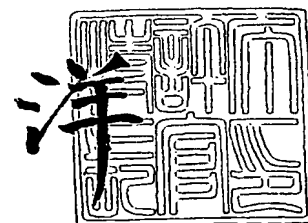
出 願 番 号 特願2004-005918
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2004-005918]

出 願 人 宇部興産株式会社
Applicant(s):

2005年 2月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2005-3011427

【書類名】 特許願
【整理番号】 TTP100837
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F136/06
C08L 9/00

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社千葉石油化学工場内
【氏名】 朝倉 好男

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社千葉石油化学工場内
【氏名】 岡部 恭芳

【特許出願人】
【識別番号】 000000206
【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 012254
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

(1) 平均の単分散繊維結晶の短軸長が $0.2\mu\text{m}$ 以下、アスペクト比が10以下であり、且つ平均の単分散繊維結晶数が10以上の短繊維状であり、かつ、融点が 170°C 以上であるシンジオタクチックー1, 2-ポリブタジエン結晶樹脂（以下、SPB樹脂と略）1~50重量部、および、(2) ゴム分100重量部からなるタイヤ用ビニル・シスーポリブタジエンゴム組成物であって、該SPB樹脂が下記の特性を有することを特徴とするタイヤ用ビニル・シスーポリブタジエンゴム組成物。

(1) ゴム分が末端及び／又は主鎖が変性されたポリブタジエンゴムであること。

(2) ゴム分のマイクロ構造中のビニル構造含有量が15%以下であること。

【請求項 2】

該SPB樹脂が、重合時に、少なくとも1個以上の酸素結合を含有する有機化合物及び／又は高分子化合物を添加して製造することを特徴とする請求項1に記載のタイヤ用ビニル・シスーポリブタジエンゴム組成物。

【請求項 3】

該少なくとも1個以上の酸素結合を含有する有機化合物及び／又は高分子化合物が、エポキシ基、エーテル基、カルボキシ基、エステル基、水酸基、または、カルボニル基を含有する化合物であることを特徴とする請求項1~2に記載のタイヤ用ビニル・シスーポリブタジエンゴム組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリブタジエンゴム組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の構造を有する短繊維状であり、かつ、融点が170℃以上であるシンジオタクチック1,2-ポリブタジエン結晶樹脂（以下、SPB樹脂と略）と、ゴム分からなるビニル・シスポリブタジエンゴム組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリブタジエンは、いわゆるミクロ構造として、1,4-位での重合で生成した結合部分（1,4-構造）と1,2-位での重合で生成した結合部分（1,2-構造）とが分子鎖中に共存する。1,4-構造は、更にシス構造とトランス構造の二種に分けられる。一方、1,2-構造は、ビニル基を側鎖とする構造をとる。

【0003】

従来、SPB樹脂とゴム分からなるビニル・シスポリブタジエンゴム組成物の製造方法は、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタンなどの脂環族炭化水素、及びこれらのハロゲン化炭化水素、例えばクロロベンゼン、塩化メチレンなどの不活性有機溶媒で行われてきた。これらの溶媒を用いると重合溶液の粘度が高く攪拌、伝熱、移送などに問題があり、溶媒の回収には過大なエネルギーが必要であった。又、前記溶媒は毒性の為、発癌作用の為に環境にとって非常に危険性のあるものであった。

【0004】

上記の製造方法としては、前記の不活性有機溶媒中で水、可溶性コバルト化合物と一般式 AlR_nX_{3-n} （但しRは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基であり、Xはハロゲン元素であり、nは1.5～2の数字）で表せる有機アルミニウムクロライドから得られた触媒を用いて1,3-ブタジエンをシス1,4重合してBRを製造して、次いでこの重合系に1,3-ブタジエン及び/または前記溶媒を添加するか或いは添加しないで可溶性コバルト化合物と一般式 AlR_3 （但しRは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基である）で表せる有機アルミニウム化合物と二硫化炭素とから得られるシンジオタクチック1,2重合触媒を存在させて1,3-ブタジエンをシンジオタクチック1,2重合（以下、1,2重合と略す）する方法（例えば、特公昭49-17666号公報（特許文献1）、特公昭49-17667号公報（特許文献2）参照）は公知である。

【0005】

また、例えば、特公昭62-171号公報（特許文献3）、特公昭63-36324号公報（特許文献4）、特公平2-37927号公報（特許文献5）、特公平2-38081号公報（特許文献6）、特公平3-63566号公報（特許文献7）には、二硫化炭素の存在下又は不在下に1,3-ブタジエンをシス1,4重合して製造したり、製造した後に1,3-ブタジエンと二硫化炭素を分離・回収して二硫化炭素を実質的に含有しない1,3-ブタジエンや前記の不活性有機溶媒を循環させる方法などが記載されている。更に特公平4-48815号公報（特許文献8）には配合物のダイスウェル比が小さく、その加硫物がタイヤのサイドウォールとして好適な引張応力と耐屈曲亀裂成長性に優れたゴム組成物が記載されている。

【0006】

また、特開2000-44633号公報（特許文献9）には、*n*-ブタン、シス2-ブテン、トランス-2-ブテン、及びブテン-1などのC4留分を主成分とする不活性有機溶媒中で製造する方法が記載されている。この方法でのゴム組成物が含有するシンジオタクチック1,2-ポリブタジエンは短繊維結晶であり、短繊維結晶の長軸長さの分布が繊維長さの98%以上が0.6μm未満であり、70%以上が0.2μm未満であることが記載され、得られたゴム組成物はシス1,4ポリブタジエンゴム（以下、BRと略す）の

成形性や引張応力、引張強さ、耐屈曲亀裂成長性を改良されることが記載されている。

【0007】

しかしながら、用途によっては、種々の特性が改良されたゴム組成物が求められていた。

【0008】

- 【特許文献1】特公昭49-17666号公報
- 【特許文献2】特公昭49-17667号公報
- 【特許文献3】特公昭62-171号公報
- 【特許文献4】特公昭63-36324号公報
- 【特許文献5】特公平2-37927号公報
- 【特許文献6】特公平2-38081号公報
- 【特許文献7】特公平3-63566号公報
- 【特許文献8】特公平4-48815号公報
- 【特許文献9】特開2000-44633号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、特定のゴム成分と特定のシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン結晶樹脂からなるタイヤ用ゴム組成物であり、特に自動車のタイヤトレッド及びサイドウォール用材料として優れた性質を示すタイヤ用ビニル・シスーポリブタジエンゴム組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、(1) 平均の単分散繊維結晶の短軸長が $0.2\mu\text{m}$ 以下、アスペクト比が10以下であり、且つ平均の単分散繊維結晶数が10以上の短繊維状であり、かつ、融点が 170°C 以上であるシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエン結晶樹脂（以下、SPB樹脂と略）1~50重量部、および、(2) ゴム分100重量部からなるタイヤ用ビニル・シスーポリブタジエンゴム組成物であって、該SPB樹脂が下記の特性を有することを特徴とするタイヤ用ビニル・シスーポリブタジエンゴム組成物に関する。

- (1) ゴム分が末端及び／又は主鎖が変性されたポリブタジエンゴムであること。
- (2) ゴム分のマイクロ構造中のビニル構造含有量が15%以下であること。

【0011】

また、本発明は、該SPB樹脂が、重合時に、少なくとも1個以上の酸素結合を含有する有機化合物及び／又は高分子化合物を添加して製造することを特徴とする上記のタイヤ用ビニル・シスーポリブタジエンゴム組成物に関する。

【0012】

また、本発明は、該少なくとも1個以上の酸素結合を含有する有機化合物及び／又は高分子化合物が、エポキシ基、エーテル基、カルボキシル基、エステル基、水酸基、または、カルボニル基を含有する化合物であることを特徴とする上記のタイヤ用ビニル・シスーポリブタジエンゴム組成物に関する。

【発明の効果】

【0013】

本発明のポリブタジエンゴムは、ポリブタジエンゴムの優れた特性を保持し、且つ配合物のダイスウェル比(スウェル比)が小さく、その加硫物はタイヤのトレッドとして好適な耐破壊特性及び耐摩耗性、滑り摩擦抵抗性とタイヤのサイドウォールとして好適な弾性率も合わせ持つ。更に加硫物の耐屈曲亀裂成長性が非常に良好で、且つ窒素ガス・酸素ガスの加硫物へのガス透過が小さい値を示すため、タイヤの空気漏れや酸化劣化の低減が可能である。従って、本発明のポリブタジエンゴムをサイドウォールやトレッドの素材として

使用したタイヤは、優れた高速耐久性を示す。また、この配合物のダイスウェル比が低いことから、優れた押出し加工性を示し、タイヤ製造の作業性が向上する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明のゴム組成物は、(1) 平均の単分散繊維結晶の短軸長が $0.2\mu\text{m}$ 以下、アスペクト比が10以下であり、且つ平均の単分散繊維結晶数が10以上の短繊維状であり、かつ、融点が 170°C 以上であるシンジオタクチック1,2-ポリブタジエン結晶樹脂（以下、SPB樹脂と略）1～50重量部、および、(2) ゴム分100重量部からなる。

【0015】

上記の(1)成分のSPB樹脂は、平均の単分散繊維結晶の短軸長が $0.2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、また、アスペクト比が10以下、好ましくは、8以下であり、且つ平均の単分散繊維結晶数が10以上、好ましくは、15以上の短繊維状であり、かつ、融点が 170°C 以上、好ましくは、 $190\sim 220^{\circ}\text{C}$ である。

【0016】

(2) ゴム分としては、

- (1) ゴム分が末端及び／又は主鎖が変性されたポリブタジエンゴムであり、及び
(2) ゴム分のミクロ構造中のビニル構造含有量が15%以下、好ましくは10%以下である。

【0017】

(1)成分のSPB樹脂と(2) ゴム分の割合は、(2) ゴム分100重量部に対して(1)成分SPB樹脂が1～50重量部、好ましくは、1～30重量部である。上記範囲外であると、BR中のSPB樹脂の短繊維結晶が大きくなり、特長となる弾性率・耐屈曲亀裂成長性・酸化劣化性等が発現し難く、また加工性の悪化などの問題がある。

【0018】

上記のゴム組成物は、以下の製造方法で好適に得られる。

溶解度パラメーター（以下、SP値と略）が8.5以下である炭化水素系溶媒を用いた重合により製造される。溶解度パラメーターが8.5以下である炭化水素系溶媒としては、

例えば、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素であるn-ヘキサン（SP値：7.2）、n-ペンタン（SP値：7.0）、n-オクタン（SP値：7.5）、シクロヘキサン（SP値：8.1）、n-ブタン（SP値：6.6）等が挙げられる。中でも、シクロヘキサンなどが好ましい。

これらの溶媒のSP値は、ゴム工業便覧（第四版、社団法人：日本ゴム協会、平成6年1月20日発行；page721）などの文献で公知である。

【0019】

SP値が8.5よりも大きい溶媒を使用すると、BR中へのSPBの短繊維結晶の分散状態が本発明の如く形成されないの、優れたダイスウェル特性や高引張応力、引張強さ、高屈曲亀裂成長性能を発現しないので好ましくない。

【0020】

次に1,3-ブタジエンと前記溶媒とを混合して得られた混合媒体中の水分の濃度を調節する。水分は前記媒体中の有機アルミニウムクロライド1モル当たり、好ましくは0.1～1.0モル、特に好ましくは0.2～1.0モルの範囲である。この範囲以外では触媒活性が低下したり、シス1,4構造含有率が低下したり、分子量が異常に低下又は高くなったり、重合時のゲルの発生を抑制することができず、このため重合槽などへのゲルの付着が起り、更に連続重合時間を延ばすことができないので好ましくない。水分の濃度を調節する方法は公知の方法が適用できる。多孔質濾過材を通して添加・分散させる方法（特開平4-85304号公報）も有効である。

【0021】

水分の濃度を調節して得られた溶液には有機アルミニウムクロライドを添加する。一般式 $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ で表される有機アルミニウムクロライドの具体例としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノプロマイド、ジイソブチルアルミニウム

ムモノクロライド、ジシクロヘキシルアルミニウムモノクロライド、ジフェニルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムセスキクロライドなどを好適に挙げることができる。有機アルミニウムクロライドの使用量の具体例としては、1, 3-ブタジエンの全量1モル当たり0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモルが好ましい。

【0022】

次いで、有機アルミニウムクロライドを添加した混合媒体に可溶性コバルト化合物を添加してシス1, 4重合する。可溶性コバルト化合物としては、SP値が8.5以下である炭化水素系溶媒を主成分とする不活性媒体又は液体1, 3-ブタジエンに可溶なものであるか又は、均一に分散できる、例えばコバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(II)アセチルアセトナートなどコバルトの β -ジケトン錯体、コバルトアセト酢酸エチルエステル錯体のようなコバルトの β -ケト酸エステル錯体、コバルトオクトエート、コバルトナフテネート、コバルトベンゾエートなどの炭素数6以上の有機カルボン酸のコバルト塩、塩化コバルトピリジン錯体、塩化コバルトエチルアルコール錯体などのハロゲン化コバルト錯体などを挙げることができる。可溶性コバルト化合物の使用量は1, 3-ブタジエンの1モル当たり0.001ミリモル以上、特に0.005ミリモル以上であることが好ましい。また可溶性コバルト化合物に対する有機アルミニウムクロライドのモル比(A1/Co)は10以上であり、特に50以上であることが好ましい。また、可溶性コバルト化合物以外にもニッケルの有機カルボン酸塩、ニッケルの有機錯塩、有機リチウム化合物、ネोजウムの有機カルボン酸塩、ネोजウムの有機錯塩を使用することも可能である。

【0023】

シス1, 4重合する温度は0℃を超える温度~100℃、好ましくは10~100℃、更に好ましくは20~100℃までの温度範囲で1, 3-ブタジエンをシス1, 4重合する。重合時間(平均滞留時間)は10分~2時間の範囲が好ましい。シス1, 4重合後のポリマー濃度は5~26重量%となるようにシス1, 4重合を行うことが好ましい。重合槽は1槽、又は2槽以上の槽を連結して行われる。重合は重合槽(重合器)内にて溶液を攪拌混合して行う。重合に用いる重合槽としては高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば特公昭40-2645号に記載された装置を用いることができる。

【0024】

本発明のシス1, 4重合時に公知の分子量調節剤、例えばシクロオクタジエン、アレン、メチルアレン(1, 2-ブタジエン)などの非共役ジエン類、又はエチレン、プロピレン、ブテン-1などの α -オレフィン類を使用することができる。又重合時のゲルの生成を更に抑制するために公知のゲル化防止剤を使用することができる。シス1, 4-構造含有率が一般に90%以上、特に95%以上で、ムーニー粘度(MLV₁₊₄, 100℃, 以下、MLと略す)10~130、好ましくは15~80であり、実質的にゲル分を含有しない。

【0025】

上記のゴム分の変性剤として、少なくともアミノ基とアルコキシ基とを含有する有機珪素化合物、アルコキシ基を含有する有機珪素化合物などを用いる。具体的な化合物の例としては、3-アミノプロピルジメチルメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルエチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルブトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジブトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)ジメトキシメチルシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)ジメトキシプロピルシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)ジメトキシブチルシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)ジエトキシメチルシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリエトキシシラン

ン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、ペンチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、トリペンチルオキシシラン、などを挙げることができる。

【0026】

特に好ましいのは、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)ジメトキシメチルシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシランそしてテトラエトキシシランである。これらの変性剤は、単独で用いてもよく、あるいは複数組み合わせ用いてもよい。

【0027】

変性剤の使用量は、生成したポリブタジエン(ポリブタジエンゴム)100gに対して0.01~150ミリモル、好ましくは1~100ミリモル、更に好ましくは3~50ミリモルである。変性剤の使用量が少ないと、変性効果が現れにくい。また、使用量が多すぎると、ポリブタジエン中に未反応変性剤が残存しやすくなり、その除去に手間がかかるので、好ましくない。なお、変性物のムーニー粘度が変性前と比較して1以上増加していることが好ましい。

【0028】

変性温度は0~100℃の範囲の温度が好ましく、特に室温~70℃の範囲がより好ましい。温度が低すぎると変性反応の進行が遅く、温度が高すぎると重合体がゲル化するので好ましくない。通常は、重合温度と同じ温度で変性反応を行うのが好ましい。変性時間は特に制限はないが、通常は0.5~6時間の範囲が好ましい。変性時間が短すぎると反応が充分進行せず、変性時間が長すぎると重合体がゲル化する恐れがあるので好ましくない。

【0029】

また、1,3-ブタジエンの重合直後に、変性剤の添加に先立ち、変性反応の進行を速めるために、ハロゲン化アルミニウムやハロゲン化アルキル(アルキル基の炭素原子数は1~6)などを触媒として添加することもできる。ハロゲン化アルミニウムの例としては、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、及びヨウ化アルミニウムが挙げられる。ハロゲン化アルキルの例としては、臭化エチル、ヨウ化エチル、塩化ブチル、臭化ブチル、ヨウ化ブチルが挙げられる。この触媒の使用量は、ポリブタジエン100gに対して0.01~50ミリモル、好ましくは0.05~30ミリモル、更に好ましくは0.1~20ミリモルである。

【0030】

上記の変性剤以外に、不飽和カルボン酸あるいはその誘導体を用いることができる。具体的化合物としては、マレイン酸、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの誘導体が挙げられる。それらの誘導体としては、たとえば、無水マレイン酸、無水フタル酸のような酸無水物、メチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートのようなアルキルエステル、メトキシアクリレート、エトキシエチルアクリレート、メトキシエチルアクリレートのようなアルコキシアルキルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N'-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどのN-置換(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。特に好ましいのは、無水マレイン酸、アクリル酸、メチルメタクリル酸である。

【0031】

反応を促進するために、有機過酸化物を添加することが好ましい。有機過酸化物は、1時間半減温度100℃までのものが好ましい。例えばベンゾイルパーオキシド、ラウロイ

ルパーオキシド、ビス-3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、p-クロロベンジルパーオキシド、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどが好ましい。有機過酸化物の量は、ポリブタジエンに対して、0.05~2重量%が好ましい。

【0032】

また、ハロゲン系化合物を用いることができる。例えば、分子状のハロゲン、スルフリルハロゲン化物、ハロゲン化コハク酸イミド、ハロゲン化カプロラクタムなどが挙げられる。ハロゲン化方法は、以下の通りである。たとえば、ポリブタジエン重合体をn-ヘキサン、n-ヘプタンのような炭化水素、または四塩化炭素、テトラクロロエチレン、クロルベンゼンのようなハロゲン化炭化水素等の溶剤に溶解し、均一な溶液状態とし、次いで塩素化の場合は分子状の塩素ガスと反応させるか、またはスルフリルコロリド、N-クロロコハク酸イミドなどの有機塩素化剤を添加することによって行われる。また臭素化の場合は塩素化と同様に溶媒に溶解した重合体を分子状の臭素と接触させるか、または、N-ブプロモコハク酸イミド、N-ブプロモシモトアミド、N-ブプロモフタルイミド、N-ブプロモカプロラクタムなどの有機臭素化剤と接触させることによって行うことができる。また、ハロゲン化反応は、原料ポリブタジエンの重合溶液からポリブタジエンを分離せずに溶液をそのまま用いてもよい。

【0033】

また、ヘテロ三員環化合物を用いることができる。例えば、エポキシ化合物、エチレンイミン誘導体、チラン化合物などが挙げられる。エポキシ化合物としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。エチレンイミン誘導体としては、エチレンイミン、プロピレンイミン、N-フェニルエチレンイミン、N-(β -シアノエチル)エチレンイミンなどが挙げられる。チラン化合物としては、チラン、メチルチラン、フェニルチランなどが挙げられる。

【0034】

上記の製造方法により得られる本発明の変性ポリブタジエン（変性ポリブタジエンゴム）は、その繰返し単位の80%以上がシス1, 4構造を持ち、ムーニー粘度（ML1+4, 100℃）が20~80の範囲にあり、ゲルパーミエーション法による重量平均分子量が200, 000~1, 000, 000の範囲にあることが望ましい。

【0035】

また、上記のゴム分のミクロ構造中のビニル構造含有量が15%以下、好ましくは、10%以下であることが好ましい。

【0036】

前記の如くして得られたシス1, 4重合反応混合物に1, 3-ブタジエンを添加しても添加しなくてもよい。そして、一般式A1R3で表せる有機アルミニウム化合物と二硫化炭素、必要なら前記の可溶性コバルト化合物を添加して1, 3-ブタジエンを1, 2重合し、沸騰n-ヘキサン可溶分99~50重量%とH. Iが1~50重量%とからなるビニル・シスポリブタジエンゴムを製造する。一般式A1R3で表せる有機アルミニウム化合物としてはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn-ヘキシルアルミニウム、トリフェニルアルミニウムなどを好適に挙げることもできる。有機アルミニウム化合物は1, 3-ブタジエン1モル当たり0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモル以上である。二硫化炭素は特に限定されないが水分を含まないものであることが好ましい。二硫化炭素の濃度は20ミリモル/L以下、特に好ましくは0.01~10ミリモル/Lである。二硫化炭素の代替として公知のイソチオシアン酸フェニルやキサントゲン酸化合物を使用してもよい。

【0037】

1, 2重合する温度は0~100℃、好ましくは10~100℃、更に好ましくは20~100℃までの温度範囲で1, 3-ブタジエンを1, 2重合する。1, 2重合する際の重

合系には前記のシス重合液100重量部当たり1~50重量部、好ましくは1~20重量部の1, 3-ブタジエンを添加することで1, 2重合時の1, 2-ポリブタジエンの収量を増大させることができる。重合時間(平均滞留時間)は10分~2時間の範囲が好ましい。1, 2重合後のポリマー濃度は9~29重量%となるように1, 2重合を行うことが好ましい。重合槽は1槽、又は2槽以上の槽を連結して行われる。重合は重合槽(重合器)内にて重合溶液を攪拌混合して行う。1, 2重合に用いる重合槽としては1, 2重合中に更に高粘度となり、ポリマーが付着しやすいので高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば特公昭40-2645号公報に記載された装置を用いることができる。

【0038】

1個以上の酸素結合を含有する有機化合物及び/又は高分子化合物としては、エーテル基、エポキシ基、カルボキシ基、エステル基、水酸基、カルボニル基を含有する化合物であることが好ましい。具体的化合物として、例えば酸無水物、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、脂肪族エーテル・芳香族エーテル、脂肪族カルボン酸・芳香族カルボン酸・不飽和カルボン酸、脂肪族カルボン酸エステル・芳香族カルボン酸エステル・不飽和カルボン酸エステル、フェノール樹脂、ナイロン樹脂、ポリウレタン、ポリエチレングリコール、エポキシ化ポリブタジエン、ポリエステル、エポキシ化スチレンブタジエン共重合体、ポリアリールエーテル、などが挙げられる。

【0039】

1個以上の酸素結合を含有する有機化合物及び/又は高分子化合物を重合系に添加することにより、ビニル・シスポリブタジエンゴムのマトリックス成分であるシスポリブタジエンとSPB樹脂の界面親和性が変化し、結果としてSPB樹脂の繊維結晶の単分散化及びビニル・シスポリブタジエンゴムの諸物性の向上に効果がある。

【0040】

添加量は、得られたビニル・シスポリブタジエンゴムに対して0.01~20重量部、好ましくは0.01~10重量部の範囲ある。添加方法は特に限定するものでなく、ビニル・シスポリブタジエンゴムを製造するシス1, 4重合時あるいは1, 2重合時、及び/または、ビニル・シスポリブタジエンゴムの重合終了時でも良い。好ましくは、1, 2重合時の添加である。添加後、好ましくは、10分~3時間攪拌する。好ましくは、10分~30分である。

【0041】

重合反応が所定の重合率に達した後、常法に従って公知の老化防止剤を添加することができる。老化防止剤の代表としてはフェノール系の2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)、リン系のトリノニルフェニルフォスファイト(TNP)、硫黄系の4,6-ビス(オクチルメチル)-0-クレゾール、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート(TPL)などが挙げられる。単独でも2種以上組み合わせて用いてもよく、老化防止剤の添加はVCR100重量部に対して0.001~5重量部である。次に重合停止剤を重合系に加えて停止する。例えば重合反応終了後、重合停止槽に供給し、この重合溶液にメタノール、エタノールなどのアルコール、水などの極性溶媒を大量に投入する方法、塩酸、硫酸などの無機酸、酢酸、安息香酸などの有機酸、塩化水素ガスを重合溶液に導入する方法などの、それ自体公知の方法である。次いで通常の方法に従い生成したビニル・シスポリブタジエンゴム組成物(以下、VCRと略)を分離、洗浄、乾燥する。

【0042】

このようにして得られたVCRは沸騰n-ヘキサン可溶分99~50重量%とH. Iが1~50重量%とからなり、沸騰n-ヘキサン可溶分はミクロ構造が90%以上のシス1, 4-ポリブタジエンであり、H. Iの融点が170~220℃のSPBDである。MLは20~150、好ましくは25~100である。

【0043】

このようにして得られたVCRは沸騰n-ヘキサン可溶分99~50重量%とH. Iが1~50重量%とからなり、沸騰n-ヘキサン可溶分はミクロ構造が90%以上のシス1, 4-ポリブタジエンであり、H. Iの融点が170~220℃のSPBDである。MLは20~150、好ましくは25~100である。

【0044】

VCR中に分散したSPBDは変性BRマトリックス中に微細な結晶として単分散化した形態で部分的に分散し、凝集構造を有する大きなSPBD繊維結晶と共存している。そして、この単分散化した微細な繊維結晶はマトリックスゴム成分が変性されたことにより、界面親和性を向上させる。この単分散繊維結晶の平均短軸長は $0.2\mu\text{m}$ 以下、アスペクト比は10以下であり、且つ平均の単分散繊維結晶数が10以上の短繊維状である。一方、従来のVCRは大きな凝集構造を有するSPBD繊維結晶が殆どで、単分散繊維結晶数は5以下であった。

【0045】

このようにして得られたVCRを分離取得した残部の未反応の1, 3-ブタジエン、不活性媒体及び二硫化炭素を含有する混合物から蒸留により1, 3-ブタジエン、不活性媒体として分離して、一方、二硫化炭素を吸着分離処理、あるいは二硫化炭素付加物の分離処理によって二硫化炭素を分離除去し、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不活性媒体とを回収する。また、前記の混合物から蒸留によって3成分を回収して、この蒸留から前記の吸着分離あるいは二硫化炭素付着物分離処理によって二硫化炭素を分離除去することによっても、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不活性媒体とを回収することもできる。前記のようにして回収された二硫化炭素と不活性媒体とは新たに補充した1, 3-ブタジエンを混合して使用される。

【0046】

本発明による方法で連続運転すると、触媒成分の操作性に優れ、高い触媒効率で工業的に有利にVCRを連続的に長時間製造することができる。特に、重合槽内の内壁や攪拌翼、その他攪拌が緩慢な部分に付着することもなく、高い転化率で工業的に有利に連続製造できる。

【0047】

本発明により得られるVCRは単独でまたは他の合成ゴム若しくは天然ゴムとブレンドして配合し、必要ならばプロセス油で油展し、次いでカーボンブラックなどの充填剤、加硫剤、加硫促進剤その他通常の配合剤を加えて加硫し、タイヤ用として有用であり、サイドウォール、または、トレッド、ステイフナー、ビードファイラー、インナーライナー、カーカスなどに、その他、ホース、ベルトその他の各種工業用品等の機械的特性及び耐摩耗性が要求されるゴム用途に使用される。また、プラスチックの改質剤として使用することもできる。

【0048】

本発明により得られるVCRに前記の配合剤を加えて混練した組成物は、従来のベンゼン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、クロルベンゼンなどの溶媒を使用した方法で得られたVCRに比較してダイスウェル比（押出し時の配合物の径とダイオリフィス径の比）が指数換算で30以下に低下（値が低下すると優れる）し、押出加工性に優れている。

【0049】

また、本発明により得られるVCR組成物（配合物）を加硫すると硬度や引張応力が向上する。特に100%引張応力の向上が著しく、前記従来の方法で得られたVCRに比較して指数換算で40前後増加（値が増加すると優れる）し、補強効果が大幅に改善される。更に屈曲亀裂成長が著しく改善され、指数換算で30前後増加（値が増加すると優れる）し、屈曲亀裂を抑制する効果を発現する。また、ランフラットタイヤ等で要求される耐熱物性としては酸素等のガス透過性が、同様に従来の方法で得られたVCRに比較して指数換算で5前後低下（値が低下すると優れる）し、酸化劣化に伴う発熱を抑制する効果を示す。

【0050】

そして、上記の諸物性の発現には、VCR中に分散したSPBDはBRマトリックス中に微細な結晶として単分散化した形態で部分的に分散し、凝集構造を有する大きなSPBD繊維結晶と共存している必要がある。即ち、BRマトリックス中の単分散化SPB樹脂は、平均の単分散繊維結晶の短軸長が $0.2\mu\text{m}$ 以下であり、また、アスペクト比が10以下であり、且つ平均の単分散繊維結晶数が10以上の短繊維状であり、かつ、融点が 170°C 以上で

ある必要がある。これらの範囲外では上記の特長ある諸物性は発現されない。更にSP値が8.5以下の範囲から外れる炭化水素系重合溶媒の使用及び(または)少なくとも1個以上の酸素結合を含有する有機化合物及び/又は高分子化合物を使用しない場合には、BRマトリックス中に、最適に単分散化したSPB樹脂の形態作製は困難になる。

【0051】

本発明のゴム組成物は、前記各成分を通常行われているバンバリー、オープンロール、ニーダー、二軸混練り機などを用いて混練りすることでも得られる。

【0052】

本発明のゴム組成物には、必要に応じて、加硫剤、加硫助剤、老化防止剤、充填剤、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸など、通常ゴム業界で用いられる配合剤を混練してもよい。

【0053】

加硫剤としては、公知の加硫剤、例えば硫黄、有機過酸化物、樹脂加硫剤、酸化マグネシウムなどの金属酸化物などが用いられる。

【0054】

加硫助剤としては、公知の加硫助剤、例えばアルデヒド類、アンモニア類、アミン類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカーバメイト類、キサンテート類などが用いられる。

【0055】

老化防止剤としては、アミン・ケトン系、イミダゾール系、アミン系、フェノール系、硫黄系及び燐系などが挙げられる。

【0056】

充填剤としては、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、クレー、リサーチュ、珪藻土等の無機充填剤、再生ゴム、粉末ゴム等の有機充填剤が挙げられる。

【0057】

プロセスオイルは、アロマティック系、ナフテン系、パラフィン系のいずれを用いてもよい。

【0058】

以下に本発明に基づく実施例について具体的に記載する。

【0059】

評価項目と実施条件

混練方法

下記手順に準じて混練する。

[一次配合]

混練装置：バンバリーミキサー（容量1.7L）

回転数：77rpm

スタート温度：90℃

混練手順：

0分；VCR、NR投入

0分；フィラー投入

3分；ラムを上げて掃除（15秒）

5分；ダンプ

ダンプ物は引き続き10インチロールにて1分間巻き付け、3回丸め通した後、シート出した。コンパウンドは2時間以上冷却後、次の手順に準じて二次配合を行った。

【0060】

[二次配合]

前記一次配合終了後、下記手順に準じて二次配合を行った。

混練装置：10インチロール

ロール温度：40～50℃

ロール間隙：2mm

混練手順:

- (1) 0分; ダンプ物の巻き付け及び硫黄・加硫促進剤の投入
- (2) 2分; 切り返し
- (3) 3分; 三角取り・丸め通し後、シート出し

【0061】

加硫時間

測定装置; JSRキュラストメーター2F型
測定温度; 150℃
測定時間; $t_{90} \times 2$, $\times 3$ を加硫時間とした。

加硫条件

加硫装置; プレス加硫
加硫温度; 150℃

【0062】

[素ゴム物性評価]

マイクロ構造は、赤外吸収スペクトル分析によって行った。シス740 cm^{-1} 、トランス967 cm^{-1} 、ビニル910 cm^{-1} の吸収強度比からマイクロ構造を算出した。

【0063】

ムーニー粘度 (ML_{1+4}) は、JIS K6300に準拠して測定した。

【0064】

トルエン溶液粘度 (Tcp) は、ポリマー2.28gをトルエン50mlに溶解した後、標準液として粘度計校正用標準液 (JIS Z8809) を用い、キャノンフェンスケ粘度計No. 400を使用して、25℃で測定した。

【0065】

η_{sp}/c : シンジオタクチック1,2-ポリブタジエンの分子量の尺度
測定温度は135℃、使用溶媒はオルトジクロロベンゼン

【0066】

シンジオタクチック1,2-ポリブタジエンの融点は、示差走査熱量計 (DSC) の吸熱曲線のピークポイントにより決定した。

【0067】

[配合物物性]

ダイスウェル

測定装置; モンサント社製加工性測定装置 (MPT)
ダイ形状; 円形
 L/D ; 1, 10 ($D=1.5\text{mm}$)
測定温度; 100℃
せん断速度; 100 sec^{-1}

【0068】

[加硫物物性]

硬度及び引張強度は、JIS-K-6301に規定されている測定法に従って測定した。

【0069】

屈曲亀裂成長性は上島製作所製の亀裂試験機を用いて、ASTM D813に従い、試験片の亀裂が15mm以上の長さに成長するまでの屈曲回数を測定した。

【0070】

ガス透過性はJISK7126に規定されている測定法に従って測定した。

【0071】

【表 1】

ゴム・薬品	配合量(phr)
VCR/NR	60/40
HAFカーボン	50
プロセスオイル	10
亜鉛華1号	5
ステアリン酸	2
老化防止剤 AS	1
加硫促進剤 CZ	1
硫黄	1.5
Total	170.5

【実施例 1】

【0072】

(以下は、VCR-1の実施例です。適宜修正してください)

窒素ガスで置換した内容30Lの攪拌機付ステンレス製反応槽中に、脱水シクロヘキサン(SP値8.1)18kgに1,3-ブタジエン1.6kgを溶解した溶液を入れ、コバルトオクトエート4mmol、ジエチルアルミニウムクロライド84mmol及び1,5-シクロオクタジエン70mmolを混入、25℃で30分間攪拌し、シス重合を行った。

次に、直ちに60℃で、変性剤としてトラメトキシシラン1.78ミリモルを添加し、同温度で120分間、変性反応を行なった。
得られたポリマーのMLは33、T-cpは59、ミクロ構造は1,2構造0.9%、トランス-1,4構造0.9%、シス1,4構造98.2%であった。
シス重合後、直ちに重合液にトリエチルアルミニウム90mmol及びニ硫化炭素50mmolを加え、25℃で60分間攪拌し、1,2重合を行った。その後、得られた重合生成液にエポキシ化ポリブタジエン(粘度33,000mPa・s)0.5重量%を加え、60℃で1時間攪拌を行った。重合終了後、重合生成液を4,6-ビス(オクチルチオメチル)-0-クレゾール1重量%を含むメタノール18Lに加えて、ゴム状重合体を析出沈殿させ、このゴム状重合体を分離し、メタノールで洗浄した後、常温で真空乾燥した。この様にして得られたビニル・シスポリブタジエンゴムの収率は82%、 $\eta_{sp}/C=1.5$ 、であり、ビニル・シスポリブタジエンゴムに含まれる短軸長 $0.2\mu m$ 以下の短分散SPB繊維結晶の数は100個以上で、アスペクト比は10以下、融点は202℃であった。

【0073】

表2にビニル・シスポリブタジエンゴム組成物の素ゴムデータを示した。

【0074】

【表2】

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
変性剤の種類	テトラメトキシシラン	メチルトリエトキシシラン	テトラメトキシシラン	未変性	テトラメトキシシラン	未変性
添加量(mmol)	1.78	←	←	—	1.78	—
マトリックスBR(A)						
ML	33	←	←	33	←	←
T-cp						
(cp)	59	←	←	59	←	←
T-cp/ML	1.79	←	←	1.79	←	←
[η]	1.4		←	1.4	←	←
重量平均分子量						
(M_w) $\times 10^4$	42	←	←	42	←	←
ミクロ構造	Cis	98.2	←	98.2	←	←
(%)	Trans	0.9	←	0.9	←	←
	Vinyl	0.9	←	0.9	←	←
酸素含有化合物	エポキシ化PB	アリルエーテルエポキシリマー	エポキシ化PB	未添加	未添加	エポキシ化PB
の種類						
添加量(wt%)	0.5	0.5	0.1	—	—	0.5
SPB(B)の融点(°C)	202	←	←	202	←	←
η_{sp}/c	1.5	←	←	1.5	←	←
単分散SPB繊維結晶数						
短軸長0.2 μ 以下の数						
400 μ^2 当り	>100	>20	>50	3	5	<10
単分散SPBの						
アスペクト比	<10	<8	<10	12	14	<10
(A)/(B)	12/88	←	←	←	←	←
備考	単分散SPB繊維結晶数多い			単分散SPB繊維結晶数少ない		

【0075】

表3にビニル・シスポリブタジエンゴム組成物の配合物及び加硫物データを示した。

【0076】

【表 3】

【表 5】

物性項目	実施例			比較例			備考	
	1	2	3	1	2	3		
	配合物物性(指数)							
ダイスウェル	L/D=1			L/D=1			指数小が優	
100 sec ⁻¹	68	68	70	100	93	89		
加硫物物性(指数)								
硬度	106	106	106	100	100	103	指数大が優	
M100	144	141	149	100	99	121	同上	
T _B	109	108	109	100	100	103	"	
E _B	101	102	102	100	99	101	"	
T _R	104	104	103	100	99	101	"	
反撥弾性	108	108	108	100	100	103	"	
発熱特性	86	86	86	100	98	94	指数小が優	
PS	79	79	79	100	98	98	同上	
ランボーン摩耗 (スリップ率20%)	110	111	113	100	99	102	指数大が優	
圧縮永久歪	85	85	85	100	99	95	指数小が優	
屈曲亀裂成長	143	145	139	100	101	113	指数大が優	
tan δ	80	80	80	100	102	91	指数小が優	
ガス透過性	N ₂	95	95	95	100	100	99	指数小が優
	O ₂	93	93	93	100	100	97	同上

【書類名】要約書

【要約】

【課題】。

【解決手段】 (1) 平均の単分散繊維結晶の短軸長が $0.2\mu\text{m}$ 以下、アスペクト比が10以下であり、且つ平均の単分散繊維結晶数が10以上の短繊維状であり、かつ、融点が 170°C 以上であるシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエン結晶樹脂（以下、SPB樹脂と略）1~50重量部、および、(2) ゴム分100重量部

からなるタイヤ用ビニル・シス-ポリブタジエンゴム組成物であつて、該SPB樹脂が下記の特性を有することを特徴とするタイヤ用ビニル・シス-ポリブタジエンゴム組成物。

(1) ゴム分が末端及び／又は主鎖が変性されたポリブタジエンゴムであること。(2) ゴム分のマイクロ構造中のビニル構造含有量が15%以下であること。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-005918
受付番号	50400047030
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 1月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成16年 1月13日
-------	-------------

特願 2004-005918

出願人履歴情報

識別番号

[000000206]

1. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県宇部市大字小串1978番地の96

氏 名

宇部興産株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018417

International filing date: 02 December 2004 (02.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-005918
Filing date: 13 January 2004 (13.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.